

22.11.99

JP 99/6522 日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 03 DEC 1999

WIPO PCT

4  
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1998年12月21日

出願番号  
Application Number:

平成10年特許願第363376号

出願人  
Applicant(s):

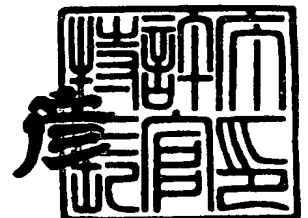
旭化成工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

1999年10月29日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特平11-3073709

【書類名】 特許願

【整理番号】 X10-01355

【提出日】 平成10年12月21日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09K 3/18  
C09D183/04

【発明の名称】 シリコーン変性光触媒

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

【氏名】 中林 亮

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成工業株式会社

【代表者】 山本 一元

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011187

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

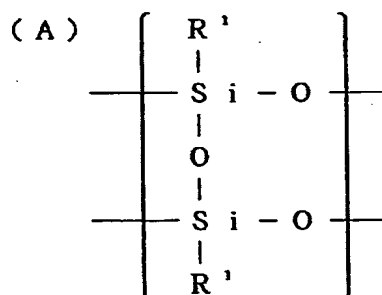
【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリコン変性光触媒

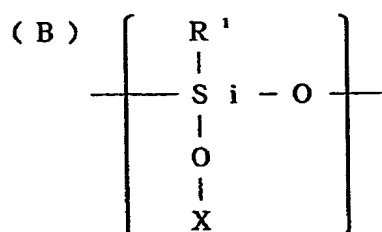
【特許請求の範囲】

【請求項1】 光触媒がシリコン化合物で変性されてなるシリコン変性光触媒であって、該シリコン化合物が、分子中に下記一般式（A）で表される繰り返し単位、下記一般式（B）で表される繰り返し単位、末端基X、ヒドロシリル基を各々有し、該末端基Xが一の酸素原子を介して繰り返し単位中の珪素原子に結合しているシリコン化合物であるシリコン変性光触媒。

【化1】



【化2】



（式（A）および式（B）において、 $R^1$  は下記①から④の置換基から選ばれたものであり、かつ少なくとも1個のヒドロシリル基残基を有する。Xは、水素原子、炭素数1～30個の炭化水素基、 $-SiR^2R^3R^4$ （ $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  は同じであっても異なってもよく、水素原子または炭素数1～30個の炭化水素基を表す。）から選ばれた少なくとも1つの基を表す。）

① 水素原子

② 置換基を有しても有さなくても良い炭素数が1～30個の炭化水素基を含む1価の基、炭素数1～30個のフルオロアルキル基を含む1価の基からなる群

から選ばれた少なくとも1つの疎水性基

③ カルボキシル基を含む1価の基、リン酸基を含む1価の基、スルホ基を含む1価の基、ポリオキシアルキレン基からなる群から選ばれた少なくとも1つの親水性基

④ エポキシ基を含む1価の基、アクリロイル基を含む1価の基、メタアクリロイル基を含む1価の基、ヒドロキシル基を含む1価の基、アミノ基を含む1価の基、アルコキシ基、ヒドロキシル基からなる群から選ばれた少なくとも1つの反応性基)

【請求項2】 光触媒が、体積平均分散粒子径が300nm以下の光触媒ゾルである請求項1記載のシリコーン変性光触媒。

【請求項3】 請求項1または2記載のシリコーン変性光触媒と樹脂とからなる光触媒組成物。

【請求項4】 樹脂がシリコン系樹脂である請求項3記載の光触媒組成物。

【請求項5】 樹脂がアルケニル基を有する樹脂であることを特徴とする請求項3載の光触媒組成物。

【請求項6】 請求項1または2記載のシリコーン変性光触媒、または請求項3～5のいずれかに記載の光触媒組成物が塗布された部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光エネルギーによって物質の分解作用や表面の親水化作用を示すことから、環境浄化や防汚、防曇等の分野へ応用が知られている酸化チタンに代表される光触媒の部材表面への固定化技術に関する。

具体的には、光触媒の部材表面への固定化が容易に行えるシリコーン変性光触媒およびそれを用いた光触媒組成物に関し、さらにその光触媒等を固定化した親水性及び／又は光触媒活性を有する部材に関する。

【0002】

【従来技術】

酸化チタンに代表される光触媒は光エネルギーによって物質の分解作用や表面

の親水化作用を示すことが知られている。この光触媒を環境浄化や防汚、防曇等の分野へ応用させる場合、光触媒の固定化技術が非常に重要な役割を担う。

光触媒の固定化技術に求められる最低限の条件として以下の項目が挙げられる。

。

【0003】

(ア) 光触媒活性を損なわずに強固に固定化。

(イ) 光触媒作用で基材及び光触媒皮膜自体が劣化しない安定性。

さらに、固定化する基材の適応範囲を広げるための好ましい条件として以下の項目が挙げられる。

(ウ) 固定化条件が穏和である（室温～100℃程度）。

【0004】

(エ) 光触媒皮膜が透明性に優れる。

ところで、酸化チタンに代表される光触媒の固定化技術については種々の提案がなされている。

例えば、光触媒をスパッタリング法やソル・ゲル法で基材に皮膜形成する方法として特開昭60-044053号公報ではスパッタリング法により薄膜状の光触媒を基材に担持する方法、特開昭60-118236号公報では有機チタネートを塗布した後、焼成する方法が提案されている。しかし、これらの方法は、基材上での光触媒粒子の生成、結晶化のために高温での焼成が必要であり、大面積の固定化ができにくいという欠点がある。また、光触媒粒子の生成、結晶化の過程を必要としない光触媒ソルを使用する方法として、例えば特開平6-278241号公報では水中に解膠させた酸化チタンソルを基材にコーティングする方法が提案されている。この方法においても酸化チタンソルに穏和な条件下での成膜性がないため高温での焼成が必要であり、生成する被膜は脆く、容易に破壊されて触媒効果を失う欠点があった。

【0005】

さらに、樹脂塗料中に光触媒を混合し、この樹脂塗料を基材にコーティングする方法も提案されている。例えば、特開平7-171408号公報、特開平9-100437号公報ではフッ素樹脂やシリコン樹脂等の難分解性物質を光触媒

と混合する樹脂塗料として使用する方法が提案されている。しかし、これらの方法では光触媒の分散性が悪い上、良好な被膜を得るためには樹脂塗料の使用量を多くする必要があり、この場合光触媒が樹脂塗料中に埋没し十分な光触媒活性を示さないという欠点がある。

【0006】

すなわち、光触媒の固定化技術において上記（ア）～（エ）の固定化技術に求められる条件を全て満足する技術は未だ開発されていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、穏和な条件で透明性に優れたコーティング膜を形成し、光照射により長期にわたり親水性及び／又は光触媒活性を発現する部材を得ることができる光触媒コーティング材料を提供することである。

【0008】

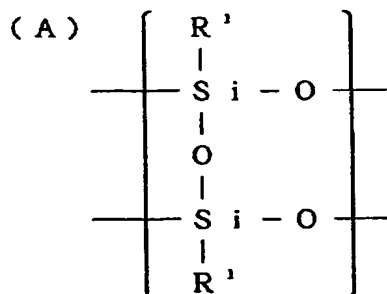
【課題を解決するための手段】

発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

即ち本発明の第1は、光触媒がシリコン化合物で変性されてなるシリコン変性光触媒であって、該シリコン化合物が、分子中に下記一般式（A）で表される繰り返し単位、下記一般式（B）で表される繰り返し単位、末端基X、ヒドロシシル基を各々有し、該末端基Xが一の酸素原子を介して繰り返し単位中の珪素原子に結合しているシリコン化合物であるシリコン変性光触媒である。

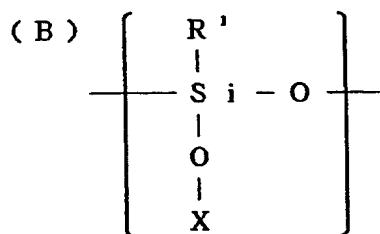
【0009】

【化3】



【0010】

## 【化 4】



## 【0011】

(式 (A) および式 (B) において、 $R^1$  は下記①から④の置換基から選ばれたものであり、かつ少なくとも1個のヒドロシル基残基を有する。Xは、水素原子、炭素数1～30個の炭化水素基、 $-SiR^2R^3R^4$  ( $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  は同じであっても異なってもよく、水素原子または炭素数1～30個の炭化水素基を表す。) から選ばれた少なくとも1つの基を表す。

## 【0012】

① 水素原子

② 置換基を有しても有さなくても良い炭素数が1～30個の炭化水素基を含む1価の基、炭素数1～30個のフルオロアルキル基を含む1価の基からなる群から選ばれた少なくとも1つの疎水性基

③ カルボキシル基を含む1価の基、リン酸基を含む1価の基、スルホ基を含む1価の基、ポリオキシアルキレン基からなる群から選ばれた少なくとも1つの親水性基

④ エポキシ基を含む1価の基、アクリロイル基を含む1価の基、メタアクリロイル基を含む1価の基、ヒドロキシル基を含む1価の基、アミノ基を含む1価の基、アルコキシ基、ヒドロキシル基からなる群から選ばれた少なくとも1つの反応性基)

発明の第2は、光触媒が、体積平均分散粒子径が300nm以下の光触媒ゾルである発明の第1記載のシリコーン変性光触媒である。

## 【0013】

発明の第3は、発明の第1または2記載のシリコーン変性光触媒と樹脂とからなる光触媒組成物である。

発明の第4は、樹脂がシリコン系樹脂である発明の第3記載の光触媒組成物である。

発明の第5は、樹脂がアルケニル基を有する樹脂である発明の第3載の光触媒組成物である。

【0014】

発明の第6は、発明の第1または2記載のシリコーン変性光触媒、または発明の第3～5のいずれかに記載の光触媒組成物が塗布された部材であって、光照射により親水性及び／又は光触媒活性を有する部材である。

以下、本発明を詳細に説明する。

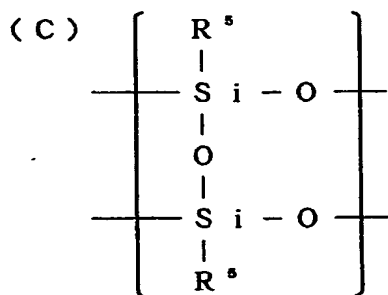
本発明におけるシリコーン変性光触媒は、分子中に上記一般式(A)と(B)で表される構造を併せ有し、末端基として珪素に結合する場合はX-O-及び酸素に結合する場合はX-の構造をとるヒドロシリル基含有シリコーン化合物で、光触媒を変性することにより得ることができる。

【0015】

上記ヒドロシリル基含有シリコーン化合物の例のうち、 $R^1$  が水素原子や特定の炭化水素基を含む一価の基であるような例としては、例えば特開平3-217417号公報、特開平3-217418号公報、特開平3-217419号公報、特開平6-128378号公報に記載されているような、分子中に下記一般式(C)と(D)で表される構造を併せ有し、末端基として珪素に結合する場合はX-O-及び酸素に結合する場合はX-の構造をとるヒドロシリル基含有シリコーン化合物(以下、化合物-1ともいう。)が挙げられる。

【0016】

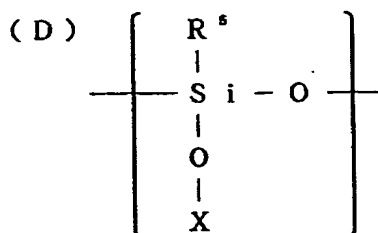
【化5】





【0017】

【化6】



【0018】

(式(C)、(D)において、 $R^5$  は水素原子、置換基を有しても有さなくても良い炭素数が1~30個の炭化水素基から選ばれた少なくとも1つの基を表し、かつ少なくとも1個の水素原子を含む。Xは、水素原子、炭素数1~30個の炭化水素基、 $-SiR^2R^3R^4$  ( $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  は同じかまたは異なり水素原子、または炭素数1~30個の炭化水素基を表す。) から選ばれた少なくとも1つの基を表す。)

また、特定の反応性基や疎水性基のような官能基を有する場合のヒドロシリル基含有シリコン化合物の例としては、上記化合物-1が有するヒドロシリル基に、ヒドロシリル化反応により各種官能基と炭素炭素不飽和結合とを有する化合物を付加させて得られる化合物を挙げることができる(以下、化合物-2ともいう。)

【0019】

化合物-1は、上記出願に記載されているように、例えばジオキサン等の溶媒中で、トリクロロシラン、又はトリクロロシラン/オルガノトリクロロシラン混合物と水を反応させて加水分解縮重合し、その後アルコール及び/又は式(1)で表されるシリル化剤と反応させることによって得られる。



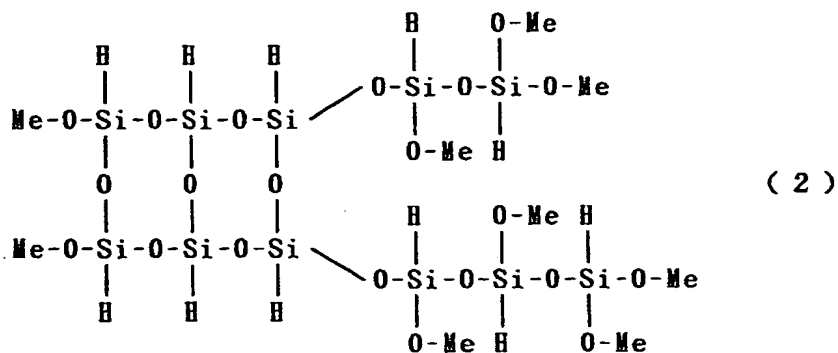
(式中、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  は同じかまたは異なり水素原子または炭素数1~30個の炭化水素基を表す。Zはハロゲンを表す。)

このようにして得られる化合物-1のうち、 $R^5$  が水素原子またはメチル基(Me)の場合を例にとって比較的低分子量で代表的なものを例示すると、以下の

式(2)、式(3)、式(4)で示されるような化合物が挙げられる。

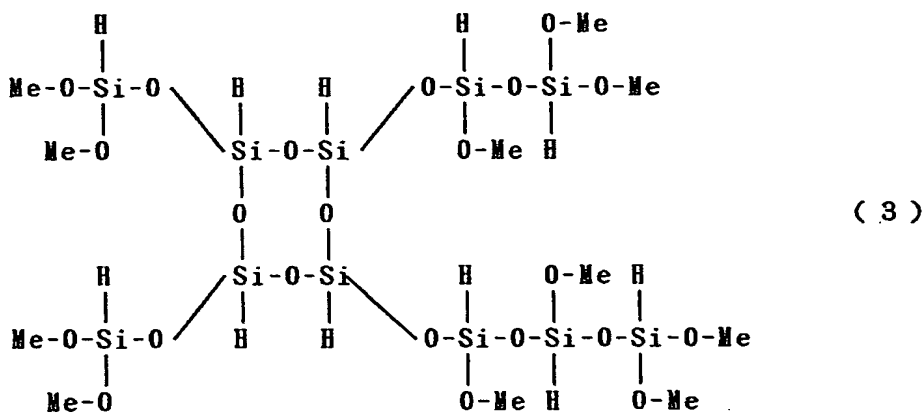
【0020】

【化7】



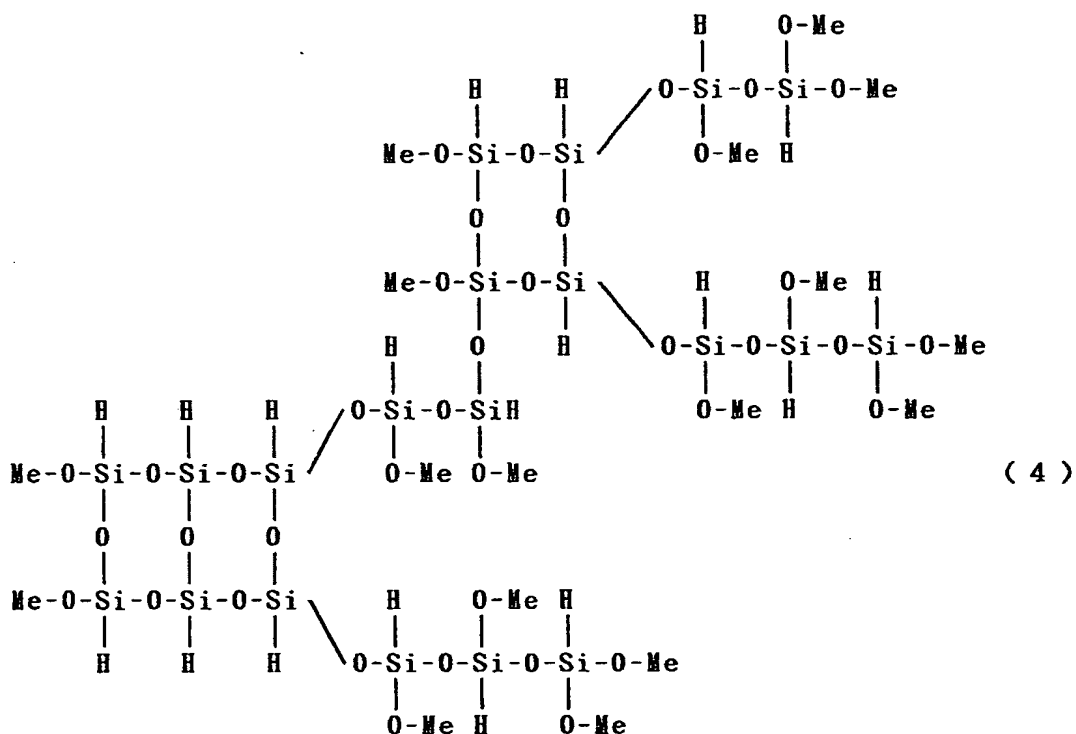
【0021】

【化8】



【0022】

## 【化9】

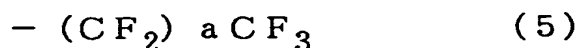


## 【0023】

上述した化合物-1に、疎水性基や反応性基のごとき所望の官能基を導入する  
 のに用いる炭素-炭素不飽和結合化合物としては、例えば疎水性基を導入する場  
 合、置換基を有しても有さなくても良い炭素数が1~30個の炭化水素基を含む  
 ものとしてプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、イソブテン  
 、5-メチル-1-ブテン、2-ヘキセン、シクロヘキセンの如きオレフィン類  
 、酢酸アリル、プロピオン酸アリル、2-エチルヘキサン酸アリル、安息香酸  
 アリル等のアリルエステル類、アリルメチルエーテル、アリルエチルエーテル、  
 アリル-n-ヘキシルエーテル、アリルシクロヘキシルエーテル、アリル-2-  
 エチルヘキシルエーテル、アリルフェニルエーテル、アリルグリシジルエーテル  
 等のアリルエーテル類、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル  
 、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メ  
 タ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸フェニル等の(メタ)アク  
 リル酸エステル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ステアリン

酸ビニル、安息香酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル類、スチレン、(メタ)アクリロニトリル、クロトン酸エステル類等の他の炭素-炭素不飽和結合化合物等が挙げられる。これらのうち、1-ヘキセン、1-オクテン等の末端オレフィン類、アリルエステル類、アリルエーテル類が反応性の面で好ましい。また、炭素数1~30個のフルオロアルキル基を含む1個の基を含むものとして式(5)で表されるパーフルオロアルキル基を有するオレフィン類、アリルエーテル類、ビニルエーテル類、(メタ)アクリル酸エステル類等が挙げられる。

【0024】

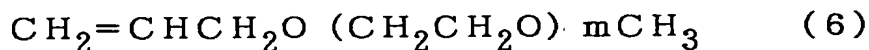


(式中、aは0~29の整数を表す。)

また、親水性基を導入するのに用いる炭素-炭素不飽和結合化合物としては、カルボキシ基、リン酸基、スルホ基、ポリオキシアルキレン基からなる群から選ばれた少なくとも1つの親水性基を有するオレフィン類、アリルエーテル類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、(メタ)アクリル酸エステル類、スチレン誘導体等が挙げられる。

【0025】

上記親水性基を有する炭素-炭素不飽和結合化合物の好ましい具体例として、例えば式(6)で表されるポリオキシエチレン基含有アリルエーテルや式(7)で表されるスルホ基を含む1個の基を有するアリルエーテル等を挙げることができる。



(式中、mは1~1000の整数を表す)

【0026】

【化10】



## 【0027】

(式中、 $n$ は1～100の整数を表す)

また、反応性基を導入するのに用いる炭素-炭素不飽和結合化合物としては、エポキシ基、(メタ)アクリロイル基、ヒドロキシ基、アミノ基からなる群から選ばれた少なくとも1つの反応性基を有するオレフィン類、アリルエーテル類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、(メタ)アクリル酸エステル類、スチレン誘導体等が挙げられる。

## 【0028】

上記反応性基を有する炭素-炭素不飽和結合化合物の好ましい具体例として、例えばアリルグリシジルエーテル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸アリル、ジアリルエーテル、ジアリルフタレート、(メタ)アクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル、エチレングリコールジ(メタ)アクリル酸エステル、アリルアルコール、エチレングリコールモノアリルエーテル、アリルアミン等を挙げることができる。

## 【0029】

上記炭素-炭素不飽和化合物と化合物-1のヒドロシリル化反応は、好ましくは触媒の存在下、有機溶媒の存在下あるいは非存在下において0～200℃で炭素-炭素不飽和化合物と化合物-1を接触させることにより行うことができる。

ヒドロシリル化反応の触媒としては、白金族触媒、すなわちルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金の化合物が適しているが、特に白金の化合物とパラジウムの化合物が好適である。白金の化合物としては、例えば塩化白金(II)、テトラクロロ白金酸(II)、塩化白金(IV)、ヘキサクロロ白金酸(IV)、ヘキサクロロ白金(IV)アンモニウム、ヘキサクロロ白金(IV)カリウム、水酸化白金(II)、二酸化白金(IV)、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-ホスフィン錯体、白金-オレフィン錯体や白金の単体、アルミナやシリカや活性炭に固体白金を担持させたものが挙げられる。パラジウムの化合物としては、例えば塩化パラジウム(II)、塩化テトラアンミンパラジウム(II)酸アンモニウム、酸化パラジウム(II)等が挙げられる。

## 【0030】

また、ヒドロシリル化反応に使用できる有機溶媒としては、例えばトルエンやキシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸 *n*-ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド類、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素等のハロゲン化合物類、ジメチルスルホキシド、ニトロベンゼン等やこれらの 1 種以上の混合物が挙げられる。

#### 【0031】

本発明において使用される光触媒としては、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{GaP}$ 、 $\text{InP}$ 、 $\text{GaAs}$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{NbO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{InPb}$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$  等、及びこれらに  $\text{Pt}$ 、 $\text{Rh}$ 、 $\text{Ru}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Fe}$  などの金属及び／又は金属の酸化物を添加したものが全て使用することができる。これらの光触媒の中で、 $\text{TiO}_2$ （酸化チタン）は無害であり、化学的安定性にも優れるため好ましい。酸化チタンとしては、アナターゼ、ルチル、ブルッカイトのいずれも使用できる。

#### 【0032】

ここで、光触媒として光触媒粉体ではなく光触媒ゾルを使用すると、上述したヒドロシリル基含有シリコン化合物によって変性されてなるシリコン変性光触媒から透明な被膜を形成することができるため非常に好ましい。

一般に微細な粒子からなる粉体は、複数の粒子が強力に凝集した二次粒子を形成するため、無駄にする表面特性が多い上、一つ一つの一次粒子にまで分散させるのは非常に困難である。そのため光触媒粉体をヒドロシリル基を有するシリコン化合物で変性したものは透明な被膜の形成はできない。これに対し、光触媒ゾルの場合、光触媒粒子は一次粒子に近い形で存在しているため表面特性を有効に利用できると共にヒドロシリル基含有シリコン化合物で変性したものは透明な被膜が形成される。

## 【0033】

本発明で使用する光触媒ゾルとしては、一次粒子と二次粒子との混合物の体積平均分散粒子径が300nm以下のものが透明な被膜の形成のために望ましい。より好ましくは200nm以下、さらに好ましくは100nm以下1nm以上、さらに好ましくは80nm以下5nm以上のものが好適に選択される。

該光触媒ゾルとして酸化チタンのゾルを例にとると、例えば水を分散媒とし、その中に酸化チタン粒子が解膠された酸化チタンヒドロゾル等を挙げることができる。例えば、硫酸チタンや塩化チタンの水溶液を加熱加水分解して生成したメタチタン酸をアンモニア水で中和し、析出した含水酸化チタンを濾別、洗浄、脱水させると酸化チタン粒子の凝集物が得られる。この凝集物を、硝酸、塩酸、又はアンモニア等の作用の下に解膠させると酸化チタンヒドロゾルが得られる。また、酸化チタンヒドロゾルとしては、酸化チタン粒子を酸やアルカリの作用の下で解膠させたり、酸やアルカリを使用せず必要に応じ分散安定剤を使用し、強力な攪拌力の下で水中に分散させたゾルも用い得る。

## 【0034】

本発明において、ヒドロシリル基含有シリコン化合物で変性されてなるシリコン変性光触媒を得る方法としては、(a) 光触媒を単に化合物-1もしくは化合物-2で変性してもよいし、(b) 光触媒を化合物-1で変性させた後、必要に応じ官能基を有する炭素-炭素不飽和結合を有する化合物を未反応のヒドロシリル基とヒドロシリル化反応させて化合物-2とする方法でもよい。

## 【0035】

上記方法のうち、(a)の方法が副反応等が少なく所望のシリコン変性光触媒を得る方法として好ましい。

光触媒の上記ヒドロシリル基含有シリコン化合物による変性は、水及び／又は有機溶媒の存在、あるいは非存在下において、光触媒(A)と上記ヒドロシリル基含有シリコン化合物(B)を固形分重量比(A)/(B)=0.01~1000、好ましくは(A)/(B)=0.1~100の割合で0~150℃にて混合することにより実施できる。この変性の操作により混合液からは水素ガスが発生する。また、例えば光触媒として酸化チタンを用いた場合、上記変性の操作

により、 $\text{Ti}-\text{OH}$ 基の減少がIRスペクトルにおける $3630\sim 3640\text{ cm}^{-1}$ の吸収の減少として観測される。これらのことより本発明のシリコーン変性光触媒は、上記ヒドロシリル基含有シリコーン化合物と光触媒との単なる混合物ではなく、化学結合等の何らかの相互作用をもったものであることが予測できる。

#### 【0036】

ここで上記変性を行う場合、使用できる有機溶媒としては、例えばジオキサン、テトラヒドロフラン、ジメチルアセトアミド、アセトン、メチルエチルケトン、エチレングリコール、ブチルセロソルブ、エタノール、メタノール等の親水性有機溶媒、及びトルエン、キシレン、ヘキサン等の疎水性有機溶媒が挙げられる。

#### 【0037】

本発明において光触媒として光触媒ヒドロゾルを使用すると、水系シリコーン変性光触媒ゾルを得ることができる。この場合、光触媒ヒドロゾルに対する変性の容易性、及び得られる水系シリコーン変性光触媒ゾルの分散安定性の面からヒドロシリル基含有シリコーン化合物としては、親水性基を有するもの（すなわち、平均して少なくとも1個の前記①または③残基を含むもの）の使用が好ましい。

#### 【0038】

また、光触媒粒子と上記ヒドロシリル基含有シリコーン化合物との接触を補助する目的で上述した親水性有機溶媒を使用しても良い。

さらに、光触媒ヒドロゾルの上記ヒドロシリル基含有シリコーン化合物による変性は、脱水素縮合触媒が光触媒ヒドロゾルに固定された状態において $0\sim 100^\circ\text{C}$ で実施するのが好ましい。この場合、あらかじめ光還元等の方法で脱水素縮合触媒を光触媒ヒドロゾルに固定し、上記ヒドロシリル基含有シリコーン化合物で変性しても良いし、光が照射された環境下で脱水素縮合触媒及び／又はその前駆体存在下に光触媒ヒドロゾルを上記ヒドロシリル基含有シリコーン化合物で変性しても良い。このような方法は、副反応等が少なく所望のシリコーン変性光触媒ゾルを得る方法として非常に好ましい。

上記脱水素縮合触媒としては、例えば白金族触媒、すなわちルテニウム、ロジ



ウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金の単体及びその化合物が挙げられる。また、例えば白金を脱水素縮合触媒として固定化する場合、その前駆体としては、例えば塩化白金(II)、テトラクロロ白金酸(II)、塩化白金(IV)、ヘキサクロロ白金酸(IV)、ヘキサクロロ白金(IV)アンモニウム、ヘキサクロロ白金(IV)カリウム、水酸化白金(II)、二酸化白金(IV)、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-ホスフィン錯体、白金-オレフィン錯体等を使用することができる。

#### 【0039】

上述の方法で得られた水系シリコーン変性光触媒ゾルは、有機溶媒による溶媒置換によってシリコーン変性光触媒オルガノゾルとすることができる。

水系シリコーン変性光触媒ゾルを有機溶媒で溶媒置換する方法としては、例えば(I)水系シリコーン変性光触媒ゾルに有機溶媒を添加した後、水を減圧あるいは常圧下で加熱除去する方法、(II)水系シリコーン変性光触媒ゾルの水を減圧あるいは常圧下で加熱除去した後、有機溶媒を添加する方法、(III)水系シリコーン変性光触媒ゾル中のシリコーン変性光触媒を有機溶媒で溶媒抽出する方法等が挙げられる。

#### 【0040】

溶媒置換するのに使用される有機溶媒としては、例えばトルエンやキシレン等の芳香族炭化水素類、エタノール、n-ブタノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール等の多価アルコール類、ブチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート等のグリコール誘導体類、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド類、ジブチルアミン、トリエタノールアミン等のアミン類、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素等のハロゲン化合物類、ジメチルスルホキシド、ニトロベンゼン、酸類、アルカリ類等やこれらの1種以上の混合物が挙げられる。それらの中で方法(I)で溶媒置換する場合は、例えばブチルセロソルブ、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジメチ

ルアセトアミド、アセトン、メチルエチルケトン、エチレングリコール、エタノール、メタノール等の親水性有機溶媒の使用が好ましく、方法（I I I）で溶媒置換する場合はトルエン、キシレン、ヘキサン、酢酸ブチル等の疎水性有機溶媒の使用が好ましい。

#### 【0041】

本発明のシリコーン変性光触媒（水系シリコーン変性光触媒ゾル、シリコーン変性光触媒オルガノゾルを含む）は、光触媒コーティング剤として用いることができる。

本発明のシリコーン変性光触媒を光触媒コーティング剤として用いた場合、生成する塗膜に光触媒のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーの光を照射すると、光触媒の周辺に存在するシリコーン分子の珪素原子に結合した有機基は光触媒作用により水酸基に置換され塗膜の表面は親水化されるとともに、さらに生成した  $\text{Si}-\text{OH}$  基同士の脱水縮合反応が進むことにより非常に高硬度の塗膜を得ることができる。さらに、このようにして得られた塗膜は種々の光触媒活性を示すことが可能である。

#### 【0042】

上記光エネルギー源としては、太陽光や室内照明灯等の一般住宅環境下で得られる光の他、ブラックライト、キセノンランプ、水銀灯等の光が利用できる。

本発明のシリコーン変性光触媒は、樹脂とからなる光触媒組成物として使用することもできる。

該光触媒組成物から得られる部材において、シリコーン変性光触媒の光触媒周辺にはシリコーン化合物が存在するため、バインダーあるいは構造材としての樹脂を光触媒作用で劣化することがない。さらに部材表面においては、光照射により光触媒の周辺に存在するシリコーン分子の珪素原子に結合した有機基は光触媒作用で水酸基に置換されるため、親水化及び／又は光触媒活性を示す。

#### 【0043】

本発明の光触媒組成物に使用できる樹脂としては、全ての合成樹脂及び天然樹脂が使用可能である。また、その形態については、ペレットであっても溶媒に溶解あるいは分散した形態であっても良く、特に制限はないが、コーティング用と

しての樹脂塗料の形態が最も好ましい。

本発明に使用できる樹脂塗料としては特に制限はなく、例えば油性塗料、ラッカー、溶剤系合成樹脂塗料（アクリル樹脂系、エポキシ樹脂系、ウレタン樹脂系、フッ素樹脂系、シリコーン-アクリル樹脂系、アルキド樹脂系、アミノアルキド樹脂系、ビニル樹脂系、不飽和ポリエステル樹脂系、塩化ゴム系等）、水系合成樹脂塗料（エマルジョン系、水性樹脂系等）、無溶剤合成樹脂塗料（粉体塗料等）、無機質塗料、電気絶縁塗料等を例示することができる。

#### 【0044】

これらの樹脂塗料の中で、シリコーン変性光触媒と相溶性が良好なもの及び／又は反応性を有するものが好ましい。

これら両方の観点から、樹脂塗料としてはシリコン系の樹脂が好ましい。該シリコン系樹脂としては、例えば、アルコキシシラン及び／又はオルガノアルコキシシランやそれらの加水分解生成物（ポリシロキサン）、アクリル-シリコン樹脂、エポキシ-シリコン樹脂、ポリシロキサン及び／又はコロイダルシリカを2～80重量%含有する樹脂等が挙げられる。これらのシリコン系樹脂は、溶剤に溶けたタイプであっても、分散タイプであってもどちらでも良く、また架橋剤、触媒等の添加剤が含まれていても良い。

#### 【0045】

また、シリコーン変性光触媒と反応性を有するという観点から、ヒドロシリル基と反応が可能なアルケニル基を有する樹脂塗料が好ましい。

さらに、シリコーン変性光触媒ゾルが、反応性基を有するヒドロシリル基含有シリコーン化合物で変性されたものである場合、すなわち平均して少なくとも1個の前記の④残基を含むもので変性されたものである場合、その反応性基と反応性を有する基を含有する樹脂塗料の使用が好ましい。

#### 【0046】

本発明のシリコーン変性光触媒や、該シリコーン変性光触媒と樹脂塗料とからなる光触媒組成物には、必要により通常塗料等に添加配合される成分、例えば顔料、充填剤、分散剤、光安定剤、湿潤剤、増粘剤、レオロジーコントロール剤、消泡剤、可塑剤、成膜助剤、防錆剤、染料、防腐剤等がそれぞれの目的に応じて

選択、組み合わせて配合することができる。

【0047】

本発明において、上記シリコーン変性光触媒や、該シリコーン変性光触媒と樹脂塗料とからなる光触媒組成物を基材に塗布し、乾燥した後、必要に応じ熱処理等をする事により、光照射により親水性及び／又は光触媒活性を有する部材を得ることができる。塗布方法としては、例えばスプレー吹き付け法、フローコーティング法、ロールコート法、ディップコーティング法、スピンコーティング法、スクリーン印刷法、キャストリング法、グラビア印刷法、フレキソ印刷法等が挙げられる。

【0048】

本発明の光照射により親水性及び／又は光触媒活性を有する部材は、抗菌、防汚、防臭、防曇等の様々な機能を発現することが可能であり、窓ガラス、鏡、レンズ、ゴーグル、カバー、建材、建物外装、建物内装、構造部材、乗物の外装及び塗装、機械装置や物品の外装、各種表示装置、照明装置、住宅設備、台所用品、家庭用電気製品や大気、水等の環境浄化等の用途に使用することができる。

【0049】

【発明の実施の形態】

実施例中の部は重量部を意味する。

実施例中に用いられる各種物性の測定方法は、下記の通りである。

① 体積平均分散粒子径

体積平均分散粒子径は、湿式粒度分析計（日機装（株）製 マイクロトラック UPA-9230）を使用して測定した。

② 部材の水の接触角

部材の水の接触角は、接触角計（協和界面科学（株）製 CA-X150）を使用し、水滴を滴下してから1分後の接触角を測定した。

【0050】

また、光照射による部材の水の接触角変化の測定は、部材に紫外線強度計（トプコン（株）製 UVR-2（受光部：UD-36（310～400nm））で測定した紫外線強度が  $1 \text{ mW/cm}^2$  となるように調整したブラックライト（東

芝ライテック（株）製 FL20S BLB）の光を3日間照射後、上記方法にて部材の水の接触角を測定することにより実施した。ここで、水の接触角が小さい方が親水性である。

### ③ 部材の光触媒活性

部材の光触媒活性は、部材にメチレンブルーの5重量%エタノール溶液を塗布した後、部材に紫外線強度計（トプコン（株）製 UVR-2（受光部：UD-36（310～400nm））で測定した紫外線強度が $1\text{ mW}/\text{cm}^2$ となるように調整したブラックライト（東芝ライテック（株）製 FL20S BLB）の光を3日間照射後のメチレンブルーの分解の程度で評価した。

【0051】

◎：メチレンブルーは完全に分解。

△：メチレンブルーの青色がわずかに残る。

×：メチレンブルーの分解はほとんど観測されず。

【0052】

#### 【参考例1】

ヒドロシリル基含有シリコン化合物（化合物-1）の合成例。

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器に入れたジオキサン120部にトリクロロシラン135、5部を添加した後、室温にて約10分間攪拌した。これに水14.4部とジオキサン18部からなる混合液を、反応液の温度を25～30℃に保ちながら約30分かけて滴下した。滴下終了後、さらに約30分攪拌し、続いて反応液の温度を25～30℃に保ちながらエタノール138部を約30分かけて添加した。その後さらに25～30℃にて約2時間攪拌を続行した。反応液を取り出し、約60℃で減圧下に溶媒を溜去し低粘度のシリコン化合物を得た。

【0053】

得られたシリコン化合物0.18部をブチルセロソルブ8部に溶解した後、1N水酸化ナトリウム水溶液8mlを添加すると24℃において49mlの水素ガスが発生した。水素生成量から求めた上記シリコン化合物のヒドロシリル基量は $10.66\text{ mmol/g}$ であった。

【0054】

## 【参考例2】

ヒドロシリル基含有シリコン化合物（化合物-2）の合成例。

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器に参考例1で合成したシリコン化合物40部とポリオキシエチレンアシルメチルエーテル（商品名：ユニオックス PKA-5009、日本油脂（株）製、重量平均分子量510（カタログ値）のもの）40部を添加し、攪拌下80℃に昇温した。これにポリオキシエチレンアシルメチルエーテル（商品名：ユニオックス PKA-5009、日本油脂（株）製）69部と塩化白金（IV）酸六水和物の5重量%イソプロパノール溶液0.65部の均一混合液を80℃にて約1時間かけて添加し、さらに80℃にて3時間攪拌を続けた後冷却することにより親水基が導入されたヒドロシリル基含有シリコン化合物を得た。この化合物は、水に任意の割合で可溶であった。

【0055】

得られたヒドロシリル基含有シリコン化合物0.77部をブチルセロソルブ8部に溶解した後、1N水酸化ナトリウム水溶液8mlを添加すると26℃において30.2mlの水素ガスが発生した。水素生成量から求めたヒドロシリル基含有シリコン化合物のヒドロシリル基量は5.62mmol/gであった。

【0056】

## 【実施例1】

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にいた体積平均分散粒子径56nmのアナターゼ型酸化チタンゾル（商品名：STS-02、石原産業（株）製、塩酸解膠型、 $\text{TiO}_2$ 濃度30重量%、平均結晶子径7nm（カタログ値）のもの）100部に水50部を添加し室温（23℃）にて攪拌した。これに参考例2で合成したヒドロシリル基含有シリコン化合物の10重量%水溶液300部を室温（23℃）にて約30分かけて添加し、さらに3時間攪拌を続けることにより、非常に分散性の良好な、体積平均分散粒子径77nmの水系シリコン変性酸化チタンゾルを得た。この時、ヒドロシリル基含有シリコン化合物の反応に伴い生成した水素ガス量は23℃において2360mlであった。

## 【0057】

得られた水系シリコーン変性酸化チタンゾルをガラス板上に膜厚が $2\mu$ となるようにスプレーコーティングした後、室温で1週間乾燥し、透明で平滑なコーティング膜を有するガラス板を得た。

得られたコーティング膜を有するガラス板について、光照射による水の接触角変化、及び光触媒活性を評価した。結果を表1に示す。

## 【0058】

## 【実施例2】

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器に入れた体積平均分散粒子径 $56\text{nm}$ のアナターゼ型酸化チタンゾル（商品名：STS-02、石原産業（株）製、塩酸解膠型、 $\text{TiO}_2$ 濃度30重量%、平均結晶子径 $7\text{nm}$ （カタログ値）のもの）100部に水50部を添加し室温（ $23^\circ\text{C}$ ）にて攪拌した。これに参考例2で合成したヒドロシリル基含有シリコーン化合物の10重量%水溶液75部を室温（ $23^\circ\text{C}$ ）にて約30分かけて添加し、さらに3時間攪拌を続けることにより、非常に分散性の良好な、体積平均分散粒子径 $69\text{nm}$ の水系シリコーン変性酸化チタンゾルを得た。この時、ヒドロシリル基含有シリコーン化合物の反応に伴い生成した水素ガス量は $23^\circ\text{C}$ において $620\text{ml}$ であった。

## 【0059】

得られた水系シリコーン変性酸化チタンゾル51部にブチルセロソルブ52部を室温（ $23^\circ\text{C}$ ）で攪拌下において約10分かけて添加した後、水をエバポレーターにて減圧除去し、ブチルセロソルブで固形分調整することにより固形分15重量%のブチルセロソルブを溶媒とする非常に分散性の良好なシリコーン変性酸化チタンオルガノゾルを得た。

## 【0060】

また、得られたシリコーン変性酸化チタンオルガノゾル10重量部にトルエン10重量部を添加した分散液も、室温で6ヶ月放置後においても安定であった。

得られたシリコーン変性酸化チタンオルガノゾルをガラス板上に膜厚が $2\mu$ となるようにスプレーコーティングした後、室温で1週間乾燥し、透明で平滑なコーティング膜を有するガラス板を得た。

【0061】

得られたコーティング膜を有するガラス板について、光照射による水の接触角変化、及び光触媒活性を評価した。結果を表1に示す。

【0062】

【実施例3】

シリコン-アクリル系コーティング剤（商品名：ピストレーターL（NSC-200A）、日本曹達（株）製、光触媒コーティング剤におけるアンダーコート成膜薬剤、固形分20重量%のもの）100部に実施例2で得たシリコン変性酸化チタンオルガノゾル134部を室温（23℃）で攪拌下において約10分かけて添加し光触媒酸化チタン組成物を得た。

【0063】

得られた光触媒酸化チタン組成物をガラス板上に膜厚が30 $\mu$ となるようにスプレーコーティングした後、室温で1週間乾燥し、続いて50℃にて3日間加熱することにより透明で平滑なコーティング膜を有するガラス板を得た。

得られたコーティング膜を有するガラス板について、光照射による水の接触角変化、及び光触媒活性を評価した。結果を表1に示す。

【0064】

【比較例1】

平均分散粒子径35nmのアナターゼ型酸化チタンゾル（商品名：STS-02、石原産業（株）製、塩酸解膠型、TiO<sub>2</sub>濃度30重量%、平均結晶子径7nm（カタログ値）のもの）をガラス板上に膜厚が2 $\mu$ となるようにスプレーコーティングした後、室温で1週間乾燥したが、アナターゼ型酸化チタンゾルは成膜する事ができず、コーティング膜を有するガラス板を得ることができなかった。

【0065】

【比較例2】

シリコン-アクリル系コーティング剤（商品名：ピストレーターL（NSC-200A）、日本曹達（株）製、光触媒コーティング剤におけるアンダーコート成膜薬剤、固形分20重量%のもの）をガラス板上に膜厚が30 $\mu$ となるように



スプレーコーティングした後、室温で1週間乾燥し、続いて50℃にて3日間加熱することにより透明で平滑なコーティング膜を有するガラス板を得た。

【0066】

得られたコーティング膜を有するガラス板について、光照射による水の接触角変化、及び光触媒活性を評価した。結果を表1に示す。

【0067】

【表1】

項 目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 2
水の接触角（光照射前）	23°	34°	76°	96°
水の接触角（光照射後）	0°	0°	4°	94°
光触媒活性	◎	◎	◎	×

【0068】

【発明の効果】

室温のような穏和な条件下においても成膜でき、しかも光照射により親水性及び／又は光触媒活性を有する塗膜およびそれを有する部材が得られる。

また、特定の光触媒を使用することにより、透明で、しかも光照射により親水性及び／又は光触媒活性を有する塗膜およびそれを有する部材が得られる。

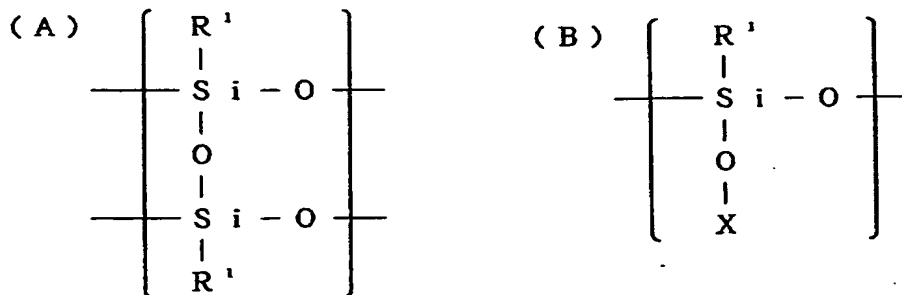
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 室温などの穏和な条件下で塗膜を形成することができ、光照射により親水性や光触媒活性を発現する部材を得ることができる光触媒を提供する。

【解決手段】 光触媒が、分子中に下記式（A）、（B）で表される繰返し単位、末端基X、ヒドロシリル基を各々有し、該末端基Xが一の酸素原子を介して繰返し単位中の珪素原子に結合しているシリコン化合物で変性されてなるシリコン変性光触媒。

【化1】



【選択図】 選択図なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000033]

1. 変更年月日 1990年 8月16日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号  
氏 名 旭化成工業株式会社

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**